Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Alfred Freymuth
aus Labiau.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 1906.

Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Alfred Freymuth
aus Labiau.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 1906.

1906
Eichhorn & Posern
Zwickau

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0115

Meinen Eltern.

Einleitung.

Läßt man Thiophosgen, Desoxybenzoin und Natriumalkoholat auf einander einwirken nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO\,CH_2\,C_6H_5 + 2\,CSCl_2 + 2\,NaOC_2H_5 =$$
$$C_6H_5CO\,C(CS)\,C_6H_5 + 2\,NaCl + 2\,C_2H_5OH,$$

so erhält man nach Bergreen[1]), als Reaktionsprodukt einen gelben Körper, den einfachsten Vertreter der von Victor Meyer[2]) und seinen Schülern näher untersuchten Desaurine.

Diese sind charakterisiert durch ihre schöne, leuchtend goldgelbe Farbe und die prächtige Blauviolettfärbung, mit der sie sich in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Wasser das unveränderte Desaurin wieder aus. Im übrigen sind diese Körper in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und verhalten sich auch den meisten Reagentien gegenüber indifferent.

Eine von Victor Meyer und H. Wege[3]) gefundene Methode, Erhitzen von Desoxybenzoin mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff, lieferte eine bedeutend bessere Ausbeute:

Diese Reaktion veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C_6H_5\,C\,H_2\,CO\,C_6H_5 + C\,S_2 + 2\,KOH =$$
$$C_6H_5\,C(CS)\,CO\,C_6H_5 + 2\,H_2O + K_2S.$$

Demnach wäre das Desaurin als ein Thiocarbonyldesoxybenzoin aufzufassen.

Das ganze Verhalten dieses Körpers deutete daraufhin, daß ihm nicht die einfache, oben angeführte Formel zukommt.

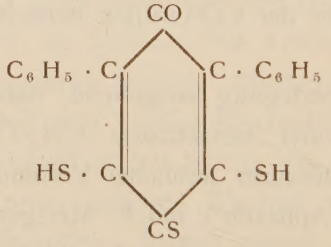
---

[1]) B. 21. S. 350. 1888.
[2]) B. 21. S. 353. 1888.
[3]) B. 24. S. 3535. 1891.

bildet sich das Kaliumsalz einer Säure, die nach Entfernen des nicht in Reaktion getretenen Ketons und Schwefelkohlenstoffs auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren zu der wässerigen Lösung des Reaktionsproduktes unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwicklung mit roter Farbe ausfiel und nach dem Umkristallisieren bei 165° unter Zersetzung schmolz.

Diese Säure bildet ingestalt ihrer schwach gelbgefärbten Alkalisalze mit Halogenalkylen schwer verseifbare, wenig gefärbte Äther, mit Säureanhydriden bezw. Chloriden leicht verseifbare, lebhafter gefärbte Ester. Sie erwies sich somit als Phenol und zwar als ein zweiwertiges Thiophenol.

Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindung und ihrer Derivate ergaben für die Säure die empirische Formel: $C_{18}\ H_{12}\ OS_3$, woraus in Anbetracht ihres Verhaltens als zweiwertiges Thiophenol H. Apitzsch und F. Metzger für diese die Konstitutionsformel



ableiteten.

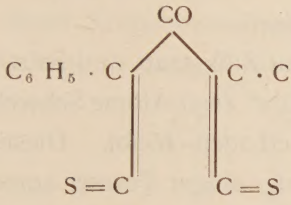
Die Verbindung würde demnach als ein 1—Keto, 2,6—Diphenyl, 4 — Thio, 3,5 — Phendithiol zu bezeichnen sein.

Die Entstehung eines Körpers dieser Konstitutionsformel schien durch folgende Gleichung am besten erklärt:

$$C_6\ H_5 \cdot CH_2 \cdot CO\ CH_2 \cdot C_6\ H_5 + 3\ CS_2 + 4\ KOH = C_{18} \cdot H_{10} \cdot OS_3\ K_2 + 4\ H_2\ O + K_2\ S_3$$

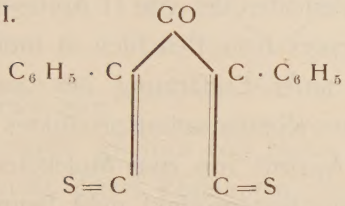
eine Reaktion, die nach Ansicht von H. Apitzsch und F. Metzger vielleicht in zwei Phasen verlaufen könnte.

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 2\,CS_2 + 4\,KOH =$

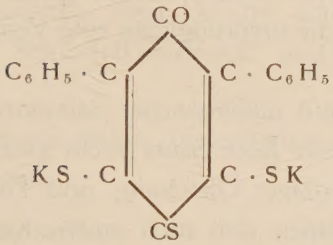


$+ 2\,K_2S + 4\,H_2O$

II.



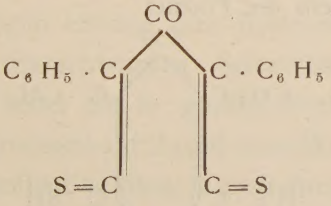
$+ CS_2 + 2\,K_2S =$



$+ K_2S_3$

Indes konnte die Richtigkeit obiger Konstitutionsformel wie auch dieser Reaktionsgleichungen nicht einwandsfrei festgestellt werden.

Die Bildung eines Oxims oder Hydrazons zum Beweise für das Vorhandensein der Ketogruppe gelang nicht, was in einer sterischen Hinderung durch die beiden orthoständigen Phenylreste eine Erklärung finden könnte; ebenso war es bisher nicht möglich, das in der Gleichung der ersten Phase angeführte Zwischenprodukt



zu fassen und die Existenz eines Alkalipolysulfides im Reaktionsprodukt nachzuweisen.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig verliert die „Rote Säure“ zwei Atome Schwefel, während das dritte im Molekül erhalten bleibt. Dieses Verhalten dürfte für die Berechtigung obiger Formel sprechen.

Interessant ist das Verhalten des von H. Apitzsch und F. Metzger gefundenen Körpers beim Belichten in indifferenten Lösungsmitteln, wobei unter Entfärbung der orangeroten Lösung die Bildung eines Kondensationsproduktes aus vier Molekülen Säure unter Austritt von zwei Molekülen Wasser erfolgte. Dieses Kondensationsprodukt geht beim Kochen mit Alkali wieder in die ursprüngliche rote Verbindung vom F. P. 165° über.

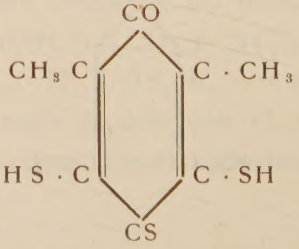
Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Alkali bis auf 300° wurde die Rote Säure nicht gespalten.

Die Richtigkeit obiger Gleichung und Formel vorausgesetzt, war anzunehmen, daß auch andere Ketone von der allgemeinen Formel,

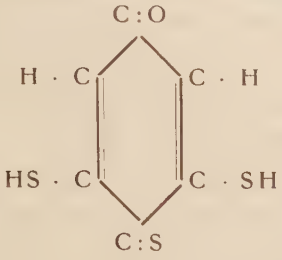
$$R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$$

wobei R. ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkyl- oder Arylrest bedeutet, in ähnlicher Weise unter Bildung analoger Thiophenole mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff reagieren würden.

Und in der Tat erhielt bereits H. Apitzsch (l. c.) nach dem obigen Verfahren aus Diaethylketon einen gut kristallisierenden, aber noch nicht näher untersuchten, alkalilöslichen Körper, dem die Formel



zukommen müßte. Aus Aceton würde der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse von der Formel



zu erwarten sein.

Es wurde mir nun von Herrn Dr. H. Apitzsch die Aufgabe gestellt, dieses Reaktionsprodukt aus Diäthylketon, sowie das Verhalten einer Anzahl anderer homologer Ketone gegen Schwefelkohlenstoff und Ätzkali eingehender zu studieren.

In den Kreis meiner Untersuchungen wurden folgende Ketone gezogen:

Diäthylketon	Ätylbenzylketon
Methyläthylketon	Methylbenzylketon
Dipropylketon	Aceton.

Die Ergebnisse dieser Versuche bilden den Gegenstand vorliegender Arbeit.

Läßt man auf die genannten Ketone Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von gepulvertem Ätzkali einwirken, so tritt nach mehr oder weniger langer Zeit schon bei Zimmertemperatur, schneller beim Kochen resp. Erwärmen auf dem Wasserbade, eine lebhafte Reaktion ein und man erhält aus der wässerigen Lösung des Reaktionsproduktes nach Entfernen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und Ketons und der leider oft in großen Mengen auftretenden harzigen Nebenprodukte auf Zusatz von Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung je nach ihrer Reinheit orange-

gelbe bis rotgefärbte Niederschläge, die sich leicht in Alkali und Natriumacetat lösen.

Wie schon gesagt, reagieren die Ketone mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali mit verschiedener Heftigkeit; auch die Ausbeute an Reaktionsprodukten in reinem Zustande war bei den angewandten Ketonen verschieden groß. Während Äthylbenzylketon und Methylbenzylketon bei Zimmertemperatur sofort nach dem Mischen mit den beiden Agentien unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs reagieren, tritt diese Erscheinung unter gleichen Bedingungen beim Methyläthylketon erst nach einigen Stunden auf, beim Diäthylketon nach ungefähr 48 Stunden, beim Aceton nach drei- bis viertägigem Stehn. Die Reaktion mit Dipropyl-Keton verläuft besonders träge und mußte durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser eingeleitet und beschleunigt werden.

Das Verhalten der gewonnenen Verbindungen gegen Natriumacetatlösung konnte mit Vorteil zu ihrer Reinigung dienen, da die harzigen Nebenprodukte von dieser bedeutend schwerer oder garnicht aufgenommen werden. In reinem Zustande stellen die Körper gut kristallisierende, orangerot gefärbte Verbindungen dar, die mit den Alkalien resp. Erdalkalien hellgelbe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Salze bilden, welche wiederum mit Jodalkylen und Säureanhydriden und Chloriden wenig gefärbte Äther und lebhafter gefärbte Ester bilden. Auch in ihrem übrigen Verhalten, so z. B. beim Belichten, gleichen diese in unverkennbarer Weise der aus Dibenzylketon erhaltenen Säure.

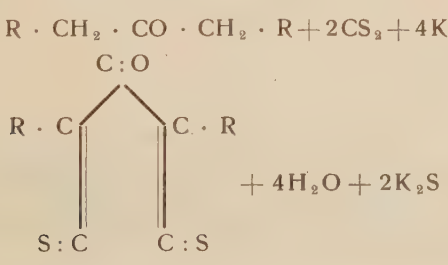
Um so auffallender war es, daß die bei der Analyse der Verbindungen erhaltenen Werte sich in keiner Weise mit den nach obigen Gleichungen erwarteten Formeln in Einklang bringen ließen. Vielmehr ergaben die Analysen,

daß den erhaltenen Säuren und ihren Derivaten eine um ein Kohlenstoffatom kleinere Formel zukommt, während die übrigen Elemente entsprechend der von H. Apitzsch und F. Metzger aufgestellten Formel im Molekül enthalten waren.

Da es bei der großen augenfälligen Übereinstimmung im Äußern und im chemischen Verhalten der neugewonnenen Verbindungen und der aus Dibenzylketon erhaltenen Roten Säure höchst unwahrscheinlich erschien, daß man es mit Vertretern verschiedener Körperklassen zu tun hatte, so war es notwendig, die von F. Metzger analysierten Substanzen nochmals in möglichster Reinheit darzustellen und zu analysieren.

Hierbei hat es sich in der Tat gezeigt, daß der F. Metzerschen Roten Säure nicht die Formel $C_{18}H_{12}OS_3$, sondern $C_{17}H_{12}OS_3$ zukommt, so daß also hierdurch die analoge Zusammensetzung und nahe Verwandtschaft der in Betracht kommenden Verbindungen mit Sicherheit konstatiert werden konnte.

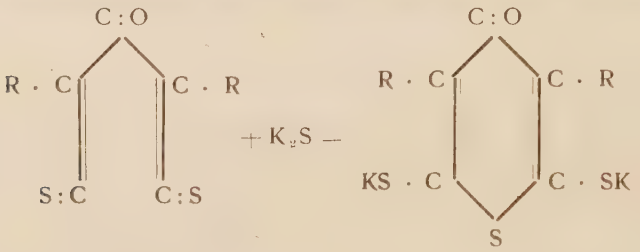
Die Formel und Bildungsgleichung, welche für die aus Dibenzylketon gewonnene Rote Säure aufgestellt wurden, sind deshalb zu verwerfen. Vielmehr dürften folgende allgemeine Formel ein Bild von der Entstehung und Zusammensetzung dieser Körper geben:



Nach Gleichung I wird die Bildung eines Zwischenproduktes beibehalten. Dieses lagert sofort ein oder zwei

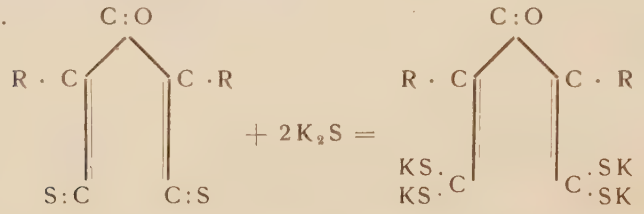
Moleküle Kaliumsulfid an, wobei also entweder sogleich das Kaliumsalz der Roten Säure entsteht (Gleichung II):

II.



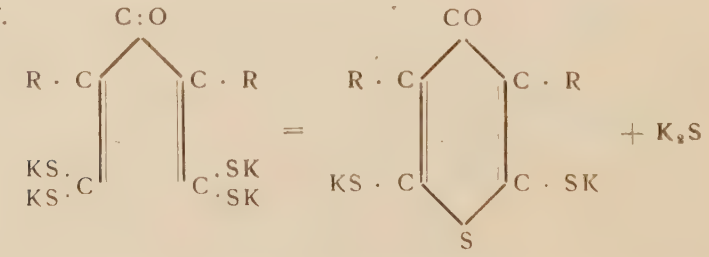
oder wie Gleichung III zeigt

III.



ein Additionsprodukt, welches wiederum in ein Molekül K_2S und ein Molekül Kaliumsalz der Roten Säure zerfällt (Gleichung IV):

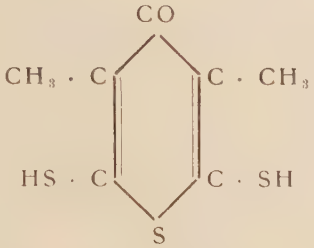
IV.



Da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, das in Gleichung I angenommene Zwischenprodukt zu fassen, so wird die Richtigkeit obiger Gleichungen durch weitere eingehende Versuche zu prüfen sein.

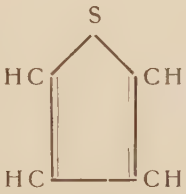
Die Körper sind demnach als Derivate des hypothetischen Penthiophens aufzufassen; es wäre also nach der Nomen-

klatur von Krekeler[1]) z. B. die aus Diäthylketon gewonnene Rote Säure



als γ — Keto, β, β_1 — Dimethyl, α, α_1 — Dithiolpenthiophen zu bezeichnen.

Bekanntlich läßt sich beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid nach Volhard und Erdmann[2]) Thiophen



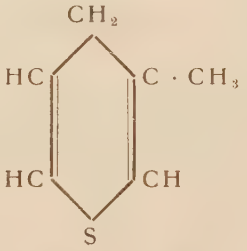
erhalten. Versuche in ähnlicher Weise aus Glutarsäure mit Phosphortrisulfid das Ringhomologe des Thiophens, das Penthiophen,

darzustellen, ergaben nach Victor Meyer[3]) nur geringe Mengen alkaliunlöslicher Öle, so daß eine nähere Unter-

[1]) B. 18. 2019. 1885.
[2]) B. 18. 454. 1885.
[3]) Die Thiophengruppe von Victor Meyer. 1888.

suchung, ob in der Tat Penthiophen vorlag, unterbleiben mußte.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei der α-Methylglutarsäure, $COOH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, welche aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure erhalten wird. Bei der Destillation dieser Dicarbonsäure mit Phosphortrisulfid erhielt Krekeler[1]), ein Schüler Victor Meyers, ein Homologes des Penthiophens, das β-Methylpenthiophen.



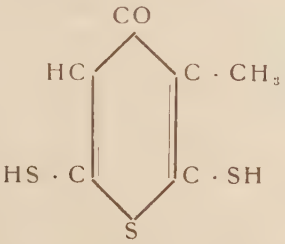
Das Methylpenthiophen gibt eine Reihe charakteristischer Farbenreaktionen, in ähnlicher Weise wie das Thiophen, welche jedoch noch Krekeler (l. c.) weit subtiler sind und zum Teil nur mit dem absolut reinen Körper gelingen.

So erhält man bei Anwendung einer Spur der Substanz mit Eisessig, Isatin und Schwefelsäure analog der Indopheninreaktion des Thiophens eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Ferner gibt das Methylpenthiophen die Laubenheimersche Reaktion — mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon in Eisessig dunkelblaue Färbung —.

Bei der Oxydation des Methylpenthiophens mit sehr verdünnter alkalischer Kaliumpermanganatlösung entstehen im Gegensatz zu den bekannten Homologen des Thiophens keine schwefelhaltigen Carbonsäuren. Das Molekül wird in kurzer Zeit unter Bildung von Essig- und Oxalsäure völlig aufgespalten.

[1]) B. 19. 3268. 1886.

Ist die oben mitgeteilte Auffassung über die Bildungsweise und Konstitution der aus den untersuchten Ketonen dargestellten schwefelhaltigen Säuren richtig, so müßte dem aus Äthylmethylketon gewonnenen Körper die Konstitution



zukommen; er wäre also ein naher Verwandter des β-Methylpenthiophens und müßte durch Reduktion der Ketongruppe und Ersatz der beiden SH Gruppen durch H in das β-Methylpenthiophen übergeführt werden können.

Versuche in dieser Richtung werden z. Zt. von anderer Seite im hiesigen chemisch-pharmazeutischen Institut ausgeführt.

Es möge an dieser Stelle die Bemerkung Platz finden, daß ein nachträglich angestellter Versuch, ob das durch Reduktion mittels Jodwasserstoff aus der F. Metzgerschen Roten Süure erhaltene, aber nicht näher nntersuchte, ölige Produkt die Indopheninreaktion gibt, ein positives Resultat hatte, d. h. es trat eine dunkelgrüne Färbung auf, wenn man eine Spur der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure gelöst mit Isatin und Schwefelsäure zusammenbrachte.

Das Reduktionsprodukt der ersten Roten Säure mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig gab hingegen die Indopheninreaktion nicht.

Es ist bereits oben angeführt worden, daß es nicht möglich war, das Penthiophen selbst darzustellen. In ganz analoger Weise gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht,

die aus dem Aceton beim Einwirken von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Ätzkali erwartete Säure in analysenreiner kristallisierter Form zu gewinnen. Obgleich zweifellos eine den übrigen völlig gleiche Reaktion stattgefunden hatte, neigte das aus dem Reaktionsprodukt mittels verdünnten Mineralsäuren abgeschiedene Thiophenol ungemein zur Zersetzung, weshalb schließlich von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

Sollte, wie zu hoffen ist, der Nachweis gelingen, daß die bei der Reaktion zwischen Keton, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali entstehenden Verbindungen sich vom Penthiophen ableiten, so dürfte in Anbetracht des durch diese Reaktion verhältnismäßig leicht zugänglich gewordenen Ausgangsmaterials der Erforschung der sich vom Penthiophen ableitenden, bisher noch wenig untersuchten, heterocyklischen Verbindungen ein neuer Weg gewiesen sein.

Experimenteller Teil.

Bevor ich zu den von mir untersuchten Einwirkungsprodukten der verschiedenen Ketone übergehe, muß ich noch auf die von H. Apitzsch und F. Metzger aus Dibenzylketon dargestellte Säure und ihre Derivate zurückkommen.

Die für die Nachprüfung der Metzgerschen Arbeit notwendigen Präparate wurden, soweit nicht mehr zugänglich, nach den Angaben von H. Apitzsch und F. Metzger neu dargestellt.

Es erübrigt sich wohl, eine Beschreibung dieser Substanzen nochmals zu geben, da ich, was Schmelzpunkt, Löslichkeit, Aussehen etc. dieser betrifft, nur die Angaben der beiden Autoren bestätigen kann.

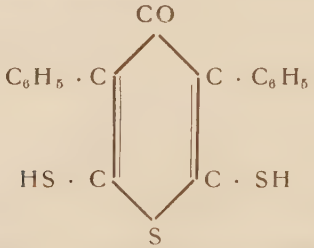
Es folgen daher an dieser Stelle nur die von mir ausgeführten Analysen, deren Resultate durch von anderer Seite ausgeführte Kontrollanalysen bestätigt wurden. Sie führten, wie schon in der Einleitung gesagt, für die von H. Apitzsch und F. Metzger dargestellte Rote Säure zu der Formel $C_{17} H_{12} OS_3$.

Auf eine Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmungen konnte verzichtet werden, da die von H. Apitzsch und F. Metzger angegebenen Zahlen auch für die von mir aufgestellten Formeln innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Die Verbrennungen wurden im offenen Rohr mit Bleichromat im Porzellanschiffchen, in welchem die Substanz mit gepulvertem Bleichromat überschichtet war, im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Zur Schwefelbestimmung nach Carius wurde die Substanz mit roter, rauchender Salpetersäure mindestens einen halben Tag im Schießofen so hoch als möglich erhitzt, der Inhalt des Rohres in einer Porzellanschale nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure bis zum vollständigen Verjagen der Salpetersäure eingedampft. Im Rückstande wurde die Schwefelsäure nach dem Filtrieren in der üblichen Weise mit einem nicht zu großen Überschuß von Baryumchlorid ausgefällt.

Rote Säure $C_{17}H_{12}OS_3$.



0,1374 g Subst. = 0,3124 g CO_2 0,0482 g H_2O
0,1135 g „ = 0,2435 g $BaSO_4$
$C_{17}H_{12}OS_3$. Ber. C. 62,14 H 3,69 S 29,30
Gef. C. 62,01 H 3,92 S 29,34.

Salze der Roten Säure $C_{17}H_{12}OS_3$

Das **Kaliumsalz** gewann ich durch Eindampfen der wässerigen Lösung i. V.

0,4312 g Subst. = 0,1217 g K_2SO_4
$C_{17}H_{10}OS_3K_2 + 12H_2O$ Ber. K 12,61
Gef. K 12,67.

Natriumsalz aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt. Es enthält Kristallalkohol; auf seine Bestimmung wurde verzichtet, da die letzten Anteile erst bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur weggehn, wobei das Salz eine teilweise Zersetzung erleidet.

0,1122 g Subst. = 0,0344 g Na_2SO_4

$C_{17}H_{10}OS_3Na_2 + 2\,C_2H_5OH$ Ber. Na 9,92

Gef. Na 9,94.

Das **Ammonsalz,** dargestellt aus der wässerigen Lösung, enthielt kein Kristallwasser, verliert aber schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak. Es wurde deshalb in einer Ammoniakatmosphäre über Natronkalk getrocknet. Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte sowohl durch Titration des aus stark alkalischer Lösung überdestillierten Ammoniaks als auch nach der Dumas'schen Methode.

I 0,2042 g Subst.: vorgel. 20 cm³ $^1/_{10}$ N Schwefelsäure

verbr. 10,55 „ $^1/_{10}$ N „

II 0,2756 g „ vorgel. 30 „ $^1/_{10}$ N „

verbr. 14,8 „ $^1/_{10}$ N „

III 0,2118 g „ vorgel. 30 „ $^1/_{10}$ N „

verbr. 11,50 „ $^1/_{10}$ N „

$C_{17}H_{12}OS_3(NH_3)_2$ Ber. 9,39 NH_3

Gef. I 9,12 NH_3

II 9,13 NH_3

III 9,24 NH_3

IV 0,1702 g Subst.: 11,5 cm³ N, 15° mm B 733,5

Ber. N 7,73

Gef. N 7,68

Das **Baryumsalz** wurde sowohl aus seiner wässerigen Lösung, als auch aus einer alkalisch-wässerigen mit Äther rein erhalten; in beiden Fällen kristallierte es mit 12 Molekülen Wasser.

0,1884 g Subst. = 0,0654 g Ba SO_4

0,5401 g „ = 0,1875 g Ba SO_4

$C_{17}H_{10}OS_3Ba + 12\,H_2O$ = Ber. 20,22 Ba

Gef. 20.43 Ba

„ 20,43 Ba

Äther und Ester der Roten Säure $C_{17}H_{12}OS_3$.

Zur Darstellung der Äther und Ester benutzte ich das in größerer Menge gewonnene Natriumsalz.

Es empfielt sich, zur Darstellung der Äther und Ester dieses und der folgenden Thiophenole die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther-Alkohol gut gereinigten Natriumsalze zu verwenden, da anderenfalls färbende Verunreinigungen nur sehr schwer entfernt werden können.

Den **Dimethyläther** F. P. 167° kristallisierte ich aus Alkohol um.

0,1610 g Subst. = 0,3770 g CO_2 0,0624 g H_2O
0,1264 g „ = 0,2462 g $BaSO_4$
$C_{19}H_{16}OS_3$ Ber. 63,99 C H 4,53 S 26,99
Gef. 63,86 C H 4,34 S 26,74.

Den **Diäthyläther** F. P. 141,5° bereitete ich nach der von H. Appitzsch und F. Metzger beschriebenen Weise, kristallisierte ihn aber zur Analyse aus Aceton und Wasser um. Getrocknet wurde er über Schwefelsäure i. V., dann bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 105°.

0,1388 g Subst. = 0,3348 g CO_2 0,0650 H_2O
0,1036 g „ = 0,1888 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{20}OS_3$ Ber. C 65,56 H 5,26 S 25,02
Gef. C 65,79 H 5,24 S 25,02.

Der **Dipropyläther** wurde zur Analyse aus Essig- und Petroläther umkristallisiert F. P. 88°

0,1666 g Subst. = 0,4090 g CO_2 0,0880 H_2O
0,1432 g „ = 0,2410 g $BaSO_4$
$C_{23}H_{24}OS_3$. Ber. C 66,93 H 5,80 S 23,32
Gef. C 66,95 H 5,91 S 23,11.

Auch der **Dibenzyläther** wurde aus Aceton und Wasser umkristallisiert; er enthielt keine Kristallflüssigkeit. F. P. 131°.

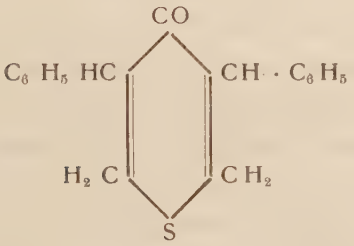
0,1365 g Subst. = 0,3666 g CO_2 0,0593 g H_2O
0,1453 „ „ = 0,2016 „ $BaSO_4$
0,1816 „ „ = 0,2536 „ „ „
$C_{31}H_{24}OS_3$ Ber. C 73,17 H 4,76 S 18,92
Gef. „ 73,25 „ 4,86 „ 19,05
19,17

Die Analyse des **Dibenzoylesters** ergab:
0,1038 g Subst. = 0,2634 g CO_2 0,0382 g H_2O
0,0856 „ „ = 0,1100 „ $BaSO_4$
$C_{31}H_{20}O_3S_3$ Ber. C 69,35 H 3,85 S 17,93
Gef. „ 69,21 „ 4,12 „ 17.65

Das bei der Belichtung entstandene Kondensationsprodukt habe ich nicht untersucht, da hierüber von anderer Seite gearbeitet wird.

Reduktionsprodukt der Roten Säure

$C_{17}H_{12}OS_3$



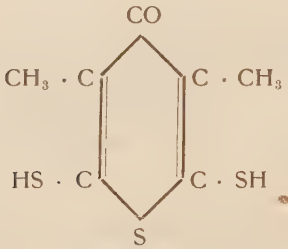
mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

0,1160 g Subst. = 0,3252 g CO_2 0,0646 g H_2O
0,1700 „ „ = 0,1458 „ $BaSO_4$
$C_{17}H_{16}OS$ Ber. C 76,06 H 6,025 S 11,94
Gef. „ 76,46 „ 6,23 „ 11,78

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Diaethylketon.

Darstellung der orangeroten Säure

$C_7 H_8 OS_3$



In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von ca. 700 cm³ Inhalt wurden

50 g Diaethylketon
130 „ Ätzkali (gepulvert)
180 „ Schwefelkohlenstoff

gemischt.

Bei den ersten beiden Portionen wurde die Einwirkung durch drei Stunden langes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, wobei die Mischung eine dunkelbraune Färbung annimmt. Später lehrte ein in der Kälte vorgenommener Versuch, daß es einer Wärmezufuhr zur Einleitung der Reaktion nicht bedarf, vielmehr auch bei Zimmertemperatur nach längerem Stehen die Reaktion unter allmählicher Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches einsetzt und sich innerhalb einer Stunde unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs vollzieht.

In der Folgezeit wurde dieser Methode der Vorzug gegeben, da das lästige Stoßen der Flüssigkeit, sowie die Bildung größerer Mengen harziger Nebenprodukte vermieden wurden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die überstehende Flüssigkeit, bestehend aus überschüssigem Keton und Schwefelkohlenstoff von der festen Masse abgegossen, diese mit Wasser aufgenommen, und der Rest des Schwefelkohlenstoffs und Ketons durch Extrahieren mit Äther entfernt. Der in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Äther wurde, um ein unnötiges Erhitzen zu vermeiden, durch Einleiten eines lebhaften Luftstromes entfernt.

Aus der so behandelten alkalischen Lösung wurde schließlich unter guter Abkühlung durch ebenfalls abgekühlte verdünnte Salzsäure die freie Säure unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung abgeschieden, nachdem die anfangs gebildeten harzigen Schmieren möglichst abfiltriert waren.

Das Reaktionsprodukt wurde hierbei in vorläufig noch unreiner Form als braunroter, noch teilweise verharzter Niederschlag erhalten. Zu Beginn der Arbeit reinigte ich denselben durch mehrmaliges Umlösen und Wiederausfällen mit Natronlauge resp. Salzsäure, wobei die sich immer noch abscheidenden Harzanteile abfiltriert wurden. Im Laufe der Arbeit machte ich die schon eingangs erwähnte Beobachtung, daß der von mir gesuchte Körper leicht von Natriumacetatlösung aufgenommen wird, im Gegensatze zu den harzigen, nicht kristallisierbaren Nebenprodukten, auf deren Untersuchung infolge ihrer höchst unerquicklichen Eigenschaften vorläufig verzichtet wurde.

Dieses Verhalten bot einen bequemen Weg zur Reindarstellung der Säure. Das durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gewonnene Rohprodukt wurde in einem Becherglase mit ca. 400 cm^3 Wasser übergossen und hierzu kristallisiertes Natriumacetat in kleinen Portionen unter gutem Umrühren so lange eingetragen, als noch ein Lösen der Masse zu beobachten war. Hierauf wurden die nicht ge-

lösten harzigen Schmieren abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dieses ganze Verfahren wurde so lange wiederholt, bis die ausgeschiedene Säure einen hellorange bis dunkelgelb gefärbten, meistens schon in Nadeln kristallisierten Niederschlag bildete. Nach dem Absetzen ließ derselbe sich gut absaugen und mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, auswaschen. Hierauf wurde das Thiophenol zunächst auf Tontellern, dann über Schwefelsäure resp. Phosphorpentoxyd und Ätzkali i. V. getrocknet.

Die Ausbeute an so gereinigtem Rohprodukt betrug durchschnittlich 15—18 g.

Der erhaltene Körper war ein orangerotes, kristallinisches Pulver, das sich spielend leicht in allen Alkalien mit braungelber Farbe löste und auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unverändert ausfiel.

Die Substanz war in Essigäther, warmem Alkohol, Xylol, Toluol und Äthylenbromid verhältnismäßig leicht, in Äther Benzol, Chloroform und kaltem Alkohol schwer, in Ligroin und Petroläther sehr schwer löslich.

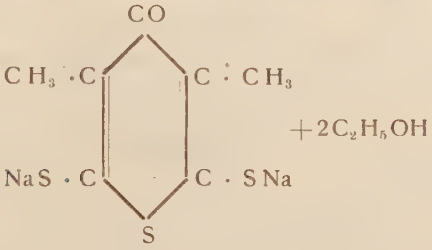
Zur Analyse wurde die Säure aus einem siedenden Gemisch von Chloroform und Aethylenbromid (1 : 2) umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet sie sich in länglichen Prismen ab, die sich bei 157° unter Aufschäumen zersetzen. Hier mag gleich erwähnt werden, daß bei dieser und allen nachfolgenden freien Säuren und Estern die Schmelzpunkte je nach der Schnelligkeit des Erhitzens innerhalb einiger Grade schwanken, da sich die Substanzen bei höherer Temperatur allmählich zersetzen. Erhitzt man dieselben im Schmelzpunktbestimmungsapparat gleichmäßig und schnell, so zersetzen sie sich unter Aufschäumen bei bestimmten Temperaturen.

Das umkristallisierte Produkt wurde vor der Analyse im langsamen Luftstrome bei 110° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1855 g Subst. = 0,2814 g CO_2 0,0702 g H_2O
0,1923 g „ = 0,6574 g $BaSO_4$
$C_7H_8OS_3$ „ Ber. C. 41,12 H. 3,96 S. 47,08
Gef. C. 41,37 H. 4,23 S. 46,94.

Salze der Roten Säure $C_7H_8OS_3$

Zur Darstellung des **Natriumsalzes**



wurde das Phenol (1 g) in einer aus der berechneten Menge Natrium (0,23) und möglichst wenig (10 g) absolutem Alkohol bereiteten Natriumaethylatlösung allmählich unter etwaigem Abhühlen eingetragen. Aus der nötigenfalls filtrierten Lösung wurde das Natriumsalz mit absolutem Äther ausgefällt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und Äther erhält man das Salz völlig rein in dunkelgelben, in Alkohol und Wasser mit reingelber Farbe leicht löslichen Kristallen, welche zwei Moleküle Kristallalkohol enthalten.

I. Alkoholbestimmung.

0,2572 g Subst. bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrome bis zu 140° getrocknet: Gewichtsverlust = 0,0687 g

$C_7H_6OS_3Na_2 + 2C_2H_5OH$. Ber. Alkohol 27,05
Gef. „ 26,71

II. Na-bestimmung.

0,2805 g Subst. = 0,1182 g Na_2SO_4
$C_7H_6OS_3Na_2 + 2C_2H_5OH$. Ber. Na 13,54
Gef. Na 13,66

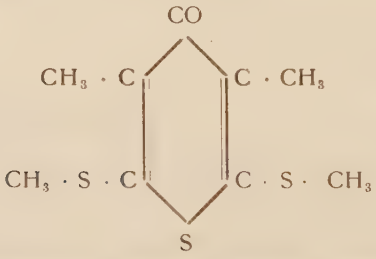
Die Ausbeute betrug aus 6 g Thiophenol 9,28 g Natriumsalz, entsprechend 94,8% der Theorie.

Schwermetalle fällen aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes verschieden gefärbte Niederschläge aus: Das Bleisalz war rotbraun, das Ferrisalz schwarzbraun, das Ferrosalz gelbgrün, das Kupfersalz schmutzigbraun, das Quecksilbersalz fleischfarben, das Silbersalz erdbeerfarben und das Zinnsalz braun.

Äther und Ester der orangeroten Säure

$C_7 H_6 OS_3$.

Dimethyläther.



Zu 5 g Natriumsalz, das in 20 cm^3 absolutem Alkohol gelöst war, wurden ca. 6 g Methyljodid zugesetzt, und diese Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt, hierauf das überschüssige Jodmethyl möglichst verjagt. Der Äther wurde durch Zusatz von Wasser, in dem sich das gebildete Natriumjodid löste, abgeschieden und bildete, aus heißem Alkohol umkristallisiert, farblose, lange Nadeln von F. P. 123°.

Die Ausbeute betrug 3 g.

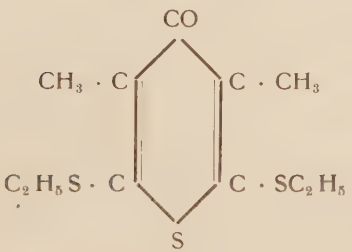
Der Äther war in Wasser, Petroläther und Ligroin schwer löslich.

0,1219 g Subst. = 0,2071 g CO_2 0,0562 g H_2O
0,1299 g „ = 0,3936 g $BASO_4$
$C_9 H_{12} OS_3$ Ber. C. 46,49 H. 5,22 S 41,40
Gef. C. 46,33 H. 5,16 S 41,61

Das Molekulargewicht des Dimethyläthers wurde nach der Beckmannschen Gefrierpunktserniedrigungsmethode in Äthylenbromid bestimmt. Konstante 117,9

I. 0,3606 g Subst., Lösungsmittel 30,74 g, ⊿ 0,6°
II. 0,2832 g „ „ 32,91 g, ⊿ 0,438°
$C_9 H_{12} OS_3$ · Ber. Mol. 232,30
Gef. „ I. 230,0 II. 232,0.

Diäthyläther.



Eine alkoholische Lösung von 1,5 g Na. wurde mit 12 g Äthylbromid versetzt und am Rückflußkühler ca. eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs braune Farbe in hellgelb umgeschlagen war. Das bei der Reaktion sich abscheidende Natriumbromid wurde sodann mit einigen Tropfen Wasser in Lösung gebracht, und das überschüssige Äthylbromid abdestilliert, worauf auf Zusatz von Wasser die Abscheidung des Äthers in strohgelben Nadeln erfolgte.

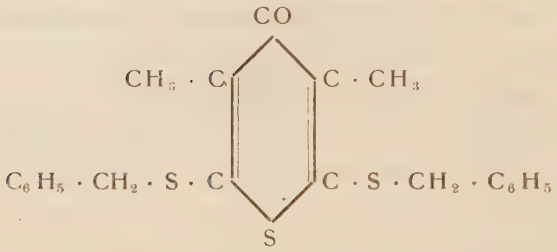
Die Ausbeute betrug 95% der Theorie.

Der Äther wurde aus heißem Ligroin in großen, prächtigen, prismatischen Kristallen von strohgelber Farbe erhalten. F. P. 70°.

Er ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich.

0,1112 g Subst. = 0,2058 g CO_2 0,0632 g H_2O
0,1428 g „ = 0,3830 g Ba SO_4
$C_{11} H_{16} OS_3$ · Ber. C 50,71 H. 6,208 S. 36,95
Gef. C 50,47 H. 6,35 S. 36,83

Dibenzyläther.



In analoger Weise wurde der Dibenzyläther aus 2 g Natriumsalz und 1,48 g Benzylchlorid dargestellt.

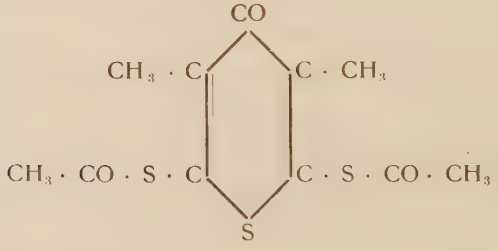
Die Ausbeute des auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln erhaltenen Äthers betrug 2,3 g.

Er löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Essigäther, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Petroläther und Ligroin. Der zur Analyse aus heißem Ligroin umkrystallisierte Äther bildet farblose, seidenglänzende, lange Nadeln von F. P. 65,5° — 66°.

0,0846 g Subst. = 0,2034 g CO_2 0,0410 g H_{20}
0,0965 g „ = 0,1750 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{20}OS_3$ · Ber. C 65,57 H 5,25 S 25,03
Gef. C 65,57 H 5,30 S 24.90

Die Äther werden von verdünnter heißer Natronlauge nicht angegriffen. In heißer Salzsäure mit gelber Farbe löslich, fallen sie auf Zusatz von Wasser unverändert aus, ebenso beim Verdünnen ihrer gleichfalls gelb gefärbten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Diacetylester.



Zu seiner Darstellung wurde die berechnete Menge Essigsäureanhydrid in eine wässerige Natriumsalzlösung gegossen, und diese Reaktionsflüssigkeit ungefähr eine Stunde gut durcheinander geschüttelt, bis der Geruch nach Anhydrid fast verschwunden war. Der gebildete, rötlichgelbe Niederschlag wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat ließ sich auf erneuten Zusatz von Essigsäureanhydrid noch eine kleinere Menge Ester gewinnen. Dieser wurde aus Ligroin umkristallisiert; er bildet kleine, blaßgelbe Nadeln, welche sich beim Erhitzen auf ca. 100° rot färben und unscharf zwischen 109—112° unter Aufschäumen zersetzen.

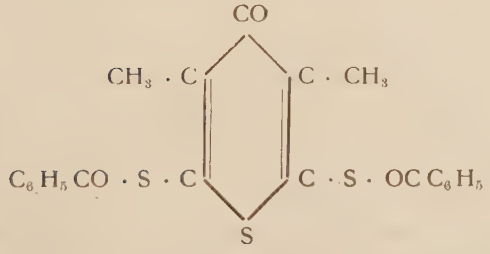
Außer in Wasser ist der Ester in allen üblichen Solventien löslich.

Er wird sehr leicht verseift, so daß auch beim Umkristallisieren aus mit Wasser verdünntem Alkohol Vorsicht geboten ist.

0,1124 g Subst. = 0,1880 g CO_2 0,0442 g H_2O
0,1044 g „ = 0,2528 g $BaSO_4$

$C_{11}H_{12}O_3S_3$ Ber. C 45,79 H 4,20 S 33,36
Gef. C 45,62 H 4,40 S 33,25

Dibenzoylester.



Zur wässerigen Lösung von 2 g Natriumsalz wurde solange unter fortwährendem Umschütteln Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben, bis der Geruch hiernach nicht mehr verschwand. Es schied sich ein gelber Niederschlag ab,

der mit Wasser gut ausgewaschen und auf einem Tonteller gut getrocknet wurde.

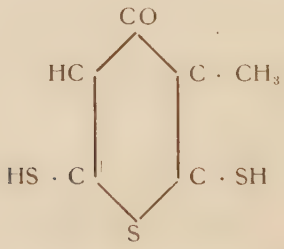
Der Ester wurde sodann mit Äther oder Benzol aufgenommen, die Lösung eventuell mit wenig Calciumchlorid getrocknet und dann mit Petroläther versetzt. Beim Verdunsten dieser Lösung kristallisierte der Ester aus und wurde durch nochmaliges Umkristallisieren aus Ligroin völlig rein erhalten. F. P. 105°.

0,1212 g Subst. = 0,2044 g $BaSO_4$
$C_{21} H_{16} O_3 S_3$ Ber. S 23,33
Gef. S 23,16

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Äthylmethylketon.

Darstellung der orangeroten Säure

$C_6 H_6 OS_3$



Analog dem zur Darstellung der Säure $C_7 H_8 OS_3$ aus Diaethylketon benutzten, oben näher beschriebenen Verfahren wurden zur Gewinnung der Säure $C_6 H_6 OS_3$

50 g Äthylmethylketon
150 g Ätzkali
200 g Schwefelkohlenstoff

in einem Kolben gemischt und am Rückflußkühler eine Nacht über sich selbst überlassen, worauf am nächsten Morgen die Reaktion beendet war.

Die überstehende schwarzbraune Flüssigkeit — überschüssiges Keton und Schwefelkohlenstoff — wurde abgegossen, die feste Masse selbst in wenig Wasser gelöst und mit kleinen Portionen verdünnter Salzsäure versetzt, so daß sich beim gleichzeitigen Abkühlen der Lösung durch Eisstückchen zuerst die Hauptmenge des schwer löslichen Harzes abschied, welches abfiltriert werden konnte. Aus dem Filtrate schied sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure ein orangeroter Niederschlag ab, aus dem mittels Natriumacetat die gesuchte Säure in der oben angegebenen Weise isoliert wurde.

Zur weiteren Reinigung wurde ihre Lösung in Aceton mit viel Wasser versetzt, das eventuell ausgefallene, amorphe Produkt durch Filtieren entfernt, die Säure selbst auf Zusatz verdünnter Salzsäure in feinen orangeroten Nadeln abgeschieden.

Sie ließ sich aus heißem Wasser umkristallisieren, allerdings unter großen Verlusten, weshalb sie besser durch nochmaliges Umlösen aus mit Wasser verdünntem Aceton und Salzsäure und mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton und Petroläther in analysenreinen Zustand übergeführt wurde.

Sie stellte so ein orangegefärbtes, aus kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver vom F. P. 144,5—145° dar.

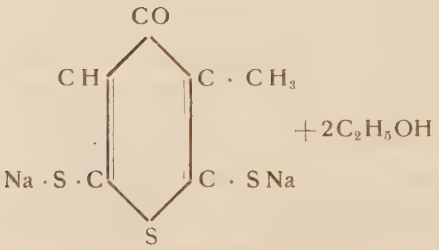
Die Säure war in Aceton, Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich.

0,1197 g Subst. = 0,1658 g CO_2 0,0380 g H_2O
0,1079 g „ = 0,3980 g $BaSO_4$

$C_6H_6OS_3$ Ber. C 37,86 H 3,19 S 50,57
Gef. C 37,78 H 3,55 S 50,65

Salze der orangeroten Säure $C_6 H_6 OS_3$.

Natriumsalz.



Das Natriumsalz, welches in analoger Weise wie das der ersten Säure aus Diaethylketon dargestellt wurde, besitzt die gleichen Eigenschaften wie dieses.

Es kristallisiert in gelben, zu Drusen vereinten Schüppchen, welche zwei Moleküle Kristallalkohol enthalten.

I. Alkoholbestimmung.

0,2256 g Subst. Gewichtsverlust beim Erwärmen im heißen Luftstrome bis auf 154° = 0,0640 g.

$C_6 H_4 OS_3 Na_2 + 2 C_2 H_5 OH$. Ber. Alkohol 28,20

Gef. „ 28,37

II. 0,1582 g Subst. Na-bestimmung.

0,0694 g $Na_2 SO_4$. Ber. 14,12 Na

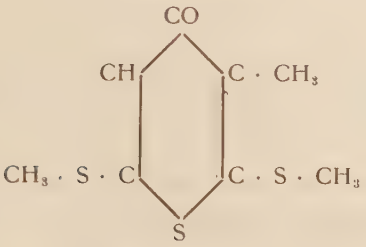
Gef. 14,23 Na

Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wurde ein dunkeloranges Bleisalz, ein olivengrünes Ferrisalz, eine blaßgrünes Ferrosalz, ein braunes Kupfersalz, ein hellgelbes Mercurisalz, ein grünlichgelbes Silbersalz und ein rotbraunes Zinnsalz erhalten.

Äther und Ester der orangeroten Säure

$C_6 H_6 OS_3$.

Dimethyläther.



Zur Darstellung des Dimethyläthers ließ ich Methyljodid im Überschuß auf 5 g Natriumsalz in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang einwirken. Nach Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls — die letzten Reste wurden durch Durchsaugen eines lebhaften Luftstromes entfernt — wurde der Äther mit Wasser ausgefällt. Durch Kochen mit Tierkohle und wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton und Wasser erhielt ich den Äther rein in langen schwach gelblich gefärbten Nadeln vom F. P. 89,5°.

Ausbeute quantitativ.

Der Äther war in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther leicht löslich

0,1216 g Subst. = 0,1960 g CO_2 0,0500 H_2O

0,1388 g „ = 0,4482 g $BaSO_4$

$C_8 H_{10} OS_3$ „ Ber. C 43,98 H 4,63 S 44,05

Gef. C 43,96 H 4,60 S 44,33

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Äthers wurde in Benzol nach der kryoskopischen Methode ausgeführt:

I. Subst. 0,1644 g, Benzol 13,80 g, $\measuredangle$ 0,280°

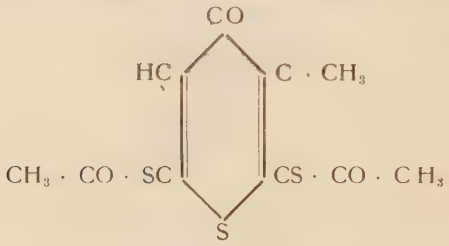
II. „ 0,3072 g, „ 13,80 g, $\measuredangle$ 0,505

Konstante = 50

$C_8 H_{10} OS_3$ Ber. 218,28

Gef. I. 213 · II. 220.

Diacetylester.



Der Ester wurde entsprechend der Acetylverbindung des Thiophenols aus Diaethylketon aus dem Natriumsalz mittels Essigsäureanhydrid gewonnen. Nach einigem Schütteln der mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzten Natriumsalzlösung schieden sich rot gefärbte Kristallnadeln ab, welche abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wurden. Zum Filtrat wurden nochmals einige Tropfen Anhydrid gegeben, worauf die Bildung einer weiteren Menge Ester vor sich ging.

Derselbe wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt. F. P. 85,5—86°.

Dieser, wie auch alle aus Benzol, Ligroin, Petroläther umkristallisierten Körper wurden i. V. nach Liebermann[1]) über Paraffin getrocknet.

Im Gegensatz zu den übrigen, fast farblosen Äthern und schwach gelb gefärbten Estern behielt dieser Acetylester seine rote Farbe bei.

Auch er wurde leicht verseift.

Der Ester ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther leicht löslich

0,1288 g Subst. = 0,2054 g CO_2 0,0447 g H_2O

0,1248 g „ = 0,3166 g $BaSO_4$

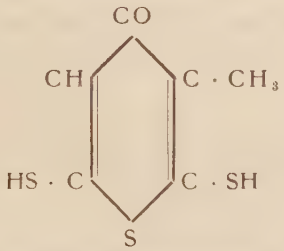
$C_{10}H_{10}O_3S_3$ Ber. C 43,75 H 3,69 S 35,06

Gef. C 43,50 H 3,88 S 34,83.

[1]) B. 12. 1294. 1879.

Ein Nachweis der CO-Gruppe, welche zweifellos in allen diesen Körpern noch vorhanden ist, ließ sich bisher nicht ermöglichen.

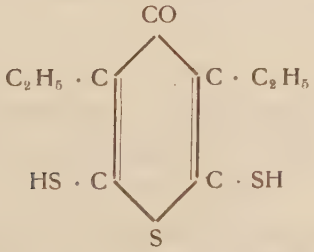
Dieses Verhalten läßt sich, wie schon in der Einleitung gesagt ist, bei denjenigen Säuren, in denen die **beiden** Wasserstoffatome der dem CO benachbarten Methingruppen durch Phenyl-Äthyl-Methyl etc. Reste ersetzt sind, durch sterische Hinderung erklären. Dagegen ließ sich erwarten, daß bei dem aus Äthylmethylketon erhaltenen Thiophenol



der **eine** vorhandene Orthosubstituent eine geringere Hinderung ausüben wird.

Die dahingehenden Versuche, zu einem Oxim oder Hydrazon dieses Ketophenols zu gelangen, hatten trotzdem keinen Erfolg.

Darstellung der Säure $C_9 H_{12} OS_3$ aus Dipropylketon.



Zur Verarbeitung gelangte von Kahlbaum-Berlin bezogenes Keton und ein von mir durch Destillation von buttersaurem Kalk hergestelltes Präparat.

Aus 600 g Kalksalz erhielt ich 240 g Rohprodukt, aus diesem durch Fraktionieren 105 g bei 142—145° siedendes, reines Keton (42,7% theoretischer Ausbeute), welches in seinen Eigenschaften mit dem von Kahlbaum bezogenen übereinstimmte.

Bei der Behandlung des Dipropylketons mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali stellte es sich, wie schon eingangs erwähnt, heraus, daß dieses Keton erst dann reagierte, wenn der Mischung einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden. Selbst dann verläuft die Reaktion in der Kälte verhältnismäßig träge und wurde zweckmäßig durch Erwärmen unterstützt.

Während ein solches Gemisch von

10 g Keton
20 g Ätzkali
25 g Schwefelkohlenstoff

bei Zimmertemperatur erst nach viertägigem Stehen reagierte, war auf dem Wasserbade die Reaktion einer gleichen Menge schon nach zwei Stunden beendet.

Das gebildete Reaktionsprodukt wurde genau, wie oben beschrieben, behandelt; doch empfahl es sich hier wieder, die alkalische Lösung vor dem Ansäuern mit Äther zu behandeln, um alles unveränderte Keton und allen Schwefelkohlenstoff zu entfernen.

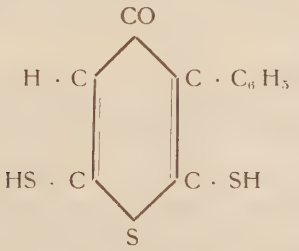
Nach dem Digerieren mit Natriumacetat wurde das Thiophenol in rotgelben Flocken erhalten. Es war sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther und Alkohol, schwer löslich in Wasser, Petroläther und Ligroin.

Aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert, bildet es rötlichgelbe Nadeln vom F. P. 118°.

Die Ausbeute an reinem Phenol betrug aus 20 g Keton 1,1 g.

0,1026 g Subst. = 0,1757 g CO_2 0,0510 H_2O
0,0853 g „ 0,2580 g Ba SO_4
$C_9 H_{12} OS_3$ Ber. C 46,49 H 5,22 S 41,40
Gef. C 46,71 H 5,56 S 41,53

Darstellung der orangeroten Säure $C_{11} H_8 OS_3$ aus Methylbenzylketon.



Da bekanntlich bei der Synthese gemischter Ketone durch Destillation der gemischten Kalksalze wegen der unvermeidlichen Nebenprodukte im allgemeinen keine befriedigenden Ausbeuten erzielt werden, versuchte ich das Methylbenzylketon nach Blaise[1]) mittels der Grignardschen Reaktion darzustellen.

Nach dem genannten französischen Chemiker sollen entsprechend der Gleichung

$$R - C \equiv N + R_1 Mg \cdot X = \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} C = N Mg \cdot X$$

Nitrile mit organischen Magnesiumverbindungen Magnesiumsalze von Ketonimiden liefern, die durch Wasser in Ketone, Ammoniak und Magnesiumoxyhalogenide zerfallen.

Da diese Reaktion mit aliphatischen Nitrilen quantitativer als mit aromatischen verlaufen sollte, ließ ich

20 g Benzylchlorid
3,8 g Magnesium
9,6 g Acetonitril

---

[1]) Comp. rend. 1901. 132 S. 38, 978. 133 S. 1217.

in ätherischer Lösung in bekannter Weise auf einander einwirken.

Durch Behandeln mit Wasserdampf konnte aber aus dem mit Eiswasser und Schwefelsäure zersetzten Reaktionsprodukt nur eine ganz geringe Menge des gewünschten Ketons erhalten werden; vielmehr bestand die Hauptmenge des übergehenden Öles, das bald zu Kristallen erstarrte, aus Dibenzyl, welches als solches durch den Schmelzpunkt 52° identifiziert wurde.

Ich zog daher die Darstellung des Ketons aus den Kalksalzen vor.

Bei der trockenen Destillation eines innigen Gemisches von 150 g essigsaurem und 300 g phenylessigsaurem, wasserfreiem Kalk aus einer Schottschen schwerschmelzbaren Retorte erhielt ich 210 g getrocknetes Rohprodukt, aus dem die zwischen 210—230° siedenden Anteile herausfraktioniert wurden.

Wie alle Ketone, die eine CH_3-CO-Gruppe enthalten, gibt das Methylbenzylketon eine Bisulfitverbindung, die von mir mit Vorteil zur Reinigung des Ketons benutzt wurde.

Durch Zerlegen dieser in bekannter Weise dargestellten Bisulfitverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Übertreiben des Ketons mit Wasserdampf erhielt ich ein reines Produkt vom Sp. 213—214° (Anschütz-Thermometer) in einer Ausbeute von 42 g.

Anmerkung.

Henry B. Will und Will. J. Hale (Amer. Journal-Chem. 33, 1.—21. Januar 1905) stellten gelegentlich ihrer Arbeit über Kondensation von Nitromalonaldehyd mit Benzylmethylketon letzteres aus 30 g Phenylacetat und 45 g Acetat her und erhielten 7,2 g Keton.

Zur Reaktion wurden folgende Mengenverhältnisse angewandt:

10 g Keton
20 g Ätzkali
25 g Schwefelkohlenstoff.

Sie trat sofort in der Kälte ein und war nach zwanzig Minuten beendet.

Die wässerige Kaliumsalzlösung war hier durch eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlages getrübt, welcher vor dem Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Äther abfiltriert wurde. Er konnte wegen seiner geringen Menge leider nicht näher untersucht werden. Allem Anscheine nach lag keine einheitliche Substanz vor, sondern ein Gemenge von zwei oder mehr Verbindungen.

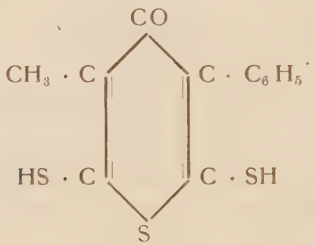
Das aus dem Kaliumsalze durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene hellrote Thiophenol wurde nach der Reinigung mittels Natriumacetatlösung und Trocknen des gut ausgewaschenen Niederschlags aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Feine Nädelchen vom F. P. 135°.

Die Rohausbeute betrug 5 g.

Außer in Essigäther und Cloroform war die Substanz schwer löslich.

0,1256 g Subst. = 0,2428 g CO_2 0,0366 g H_2O
0,1140 g „ = 0,2180 g CO_2 0,0324 g H_2O
0,1263 g „ = 0,3502 g $BaSO_4$
$C_{11}H_8OS_3$ Ber. C 52,32 H 3,20 S 38,12
Gef. C 52,72 H 3,26 S 38,07
„ C 52,15 H 3,18.

Darstellung der Roten Säure $C_{12}H_{10}OS_3$ aus Aethylbenzylketon.



Dieses Keton, welches Popow[1]) aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkäthyl gewonnen hat, wurde durch trockene Destillation aus phenylessigsaurem und propionsaurem Kalk dargestellt, welche in molekularem Verhältnis innig gemischt waren.

Die Rohausbeute betrug aus 267 g der möglichst entwässerten Salze 105 g, woraus 31 g reines Keton vom Sp. 225—226° (Anschütz-Thermometer), gewonnen wurden.

Werden

31 g Keton
80 g Ätzkali
100 g Schwefelkohlenstoff

gemischt, so tritt bald eine lebhafte Reaktion ein, die nötigenfalls durch Abkühlen des Kölbchens gemäßigt wurde. Im übrigen wurde wie bei der Darstellung der früheren Säuren verfahren.

Die Rohausbeute betrug 11,28 g Thiophenol, welches in Alkohol, Chloroform Aceton, und Essigsäure leicht, in Petroläther und Ligroin schwer löslich war.

Aus Aceton und Petroläther kristallisierte dieser Körper in roten Kriställchen vom F. P. 146°.

Zur Analyse wurde die aus Essigäther umkristallisierte Säure im heißen Luftstrom bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1) B. S: 501. 1872.

0,0882 g Subst. = 0,1754 g CO_2 0,0310 H_2O
0,1162 g „ = 0,3074 g $BaSO_4$
$C_{12}H_{10}OS_3$. Ber. C 54,07 H 3,79 S 36,12
Gef. C 54,23 H 3,93 S 36,32.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Aceton.

Während die Reindarstellung der vorher beschriebenen roten Säuren keinen wesentlichen Schwierigkeiten begegnete, gelang es trotz zahlreicher, in mannigfachster Weise modifizierter Versuche nicht, das bei der Einwirkung von Ätzkali und Schwefelkohlenstoff auf Aceton entstandene Produkt in eine analysierbare Form überzuführen.

Es besteht für mich kein Zweifel, daß die Reaktion, welche beim Erwärmen ziemlich schnell, bei Zimmertemperatur langsamer eintritt, in derselben Richtung, wie bei den anderen untersuchten Ketonen verläuft.

Die entstehende Säure verharzt aber ungemein leicht und scheint auch in ihren Salzen wenig beständig zu sein. Das aus dem Reaktionsprodukt mit verdünnten Mineralsäuren abgeschiedene Phenol stellte einen rotbraunen, amorphen Niederschlag dar, der auch nicht in ein kristallisierbares Alkalisalz überführt werden konnte.

Auch die Versuche, die Säure über ein Schwermetallsalz (Kupfersalz) zu reinigen, d. h. ein solches mittels Schwefelwasserstoff zu spalten, und die freigewordene Säure in einem geeigneten Lösungsmittel aufzunehmen, schlugen fehl.

Zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens sei nochmals auf die vergeblichen Versuche, das Penthiophen selbst darzustellen, hingewiesen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit vom W.-S. 1903/04 bis S.-S. 1905 einschließlich im chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. C. Paal
und Herrn Dr. H. Apitzsch,

auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Dissertation, Alfred Freymuth, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, wurde am 27. April 1876 als zweiter Sohn des Kaufmanns Arthur Freymuth und seiner verstorbenen Ehefrau Therese geb. Löwenstein zu Labiau, Ostpr., geboren.

Seine Gymnasialausbildung erhielt er auf dem Kgl. Friedrichs-Kollegium zu Königsberg i. Pr., welches er 1892 mit dem Zeugnis über die wissenschaftliche Befähigung zum einjährigfreiwilligen Dienst verließ, um sich dem Apothekerberufe zu widmen. Nach Absolvierung der praktischen Jahre begann er S.-S. 1899 seine pharmazeutischen Studien auf der Universität Berlin; S.-S. 1900 siedelte er nach Erlangen über, woselbst er im darauffolgenden W.-S. 1900/01 das Staatsexamen mit dem Prädikate „sehr gut" bestand.

In den Jahren 1901/1902 war er in seinem Berufe praktisch tätig.

Im W.-S. 1902/1903 kehrte er zur Universität Berlin zurück und setzte hier und vom S.-S. 1903—S.-S. 1905 einschließlich in Erlangen seine naturwissenschaftlichen Studien, speziell in Chemie und Nahrungsmittelchemie, fort.

Im Dezember 1903 bestand er das Verbandsexamen, im November 1905 die Hauptprüfung als Nahrungsmittelchemiker.